

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-019036

(43)Date of publication of application : 01.02.1982

(51)Int.Cl.

B01J 23/10
B01J 23/24
B01J 23/32
B01J 23/76
// B01D 53/36
B01J 23/46
B01J 23/89

(21)Application number : 55-091640

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1980

(72)Inventor : TABATA HIROSHI
SAWAMURA KEIICHI
YASUDA HIDENORI

(54) ALUMINA CARRIER FOR CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst excellent in the heat resistance and with an effect of oxygen storage by employing an alumina including a composite oxide containing rare earth element as an alumina carrier for catalysts.

CONSTITUTION: A carrier of a catalyst for cleaning emission of automobiles, cracking oil or the like is composed of an alumina including a composite oxide $\text{LnBO}_3\text{-}\alpha$ (where $\alpha \geq 0$, B=Al, for example, VI group a and VII group a of the periodic law) containing rare earth element Ln. This carrier has a very stable composition even under a high temperature and the composite oxide provides a quick diffusion of oxygen and an easy adsorption and desorption within the structure. Thus, a catalyst can be obtained excellent in the heat resistance and with a proper effect of oxygen storage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—19036

⑪ Int. Cl.³

B 01 J 23/10

23/24

23/32

23/76

// B 01 D 53/36

B 01 J 23/46

23/89

識別記号

庁内整理番号

7624—4G

7624—4G

7624—4G

6674—4G

7404—4D

7624—4G

6674—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月1日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 触媒用アルミナ担体

横浜市南区六ツ川 1—251

⑮ 特 願 昭55—91640

⑯ 出 願 昭55(1980)7月7日

⑰ 発 明 者 田畑洋

横浜市港北区篠原台町17—6

⑱ 発 明 者 沢村敬一

⑲ 発 明 者 安田秀則

横須賀市追浜東町 3—68

⑳ 出 願 人 日産自動車株式会社

横浜市神奈川区宝町 2 番地

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称 触媒用アルミナ担体

2. 特許請求の範囲

1. 希土類元素 (Ln) の少くとも 1 種を含む複合酸化物 $\text{LnBO}_3 \cdot x$ ($x \geq 0$, Ln は AL, 周期律表第 VI^a 族、第 VII^a 族、または第 VIII^a 族の単金属) を含むアルミナから構成されたことを特徴とする触媒用アルミナ担体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は触媒用のアルミナ担体に関するものである。

従来から比表面積の大きい活性アルミナ担体例えばベレットに貴金属元素、例えば白金、パラジウム、ロジウム或いはこれ等の 2 種以上を適当な比率で担持させ、触媒化し、石油関係のクラッキング或いはリホーミングまたは自動車排ガス浄化用触媒として使用している。これ等の触媒のなかで自動車用としては近年触媒コンバータの装着位置がエンジン側に近づく傾向にあり、即ち高温雰囲気で使用される場合が多くなり、担体の耐熱性

の向上が望まれ活性アルミナの α 化転移温度を高める方法の開発が盛んに行われている。

かかる状況下で活性アルミナに希土類元素を添加する方法が提案され、例えば特開昭 52—27088 号公報、特開昭 53—85791 号には活性アルミナにセリア (CeO_2) を添加し、触媒の担体として、これに触媒金属を含浸し、触媒とする方法が記載されている。

また活性アルミナ担体に一定量の酸化セリウム或いはランタン／ネオジウムの酸化物を付与することにより活性アルミナの α 化転移温度を高めることも試みられている。

このように活性アルミナへ希土類元素を添加するとアルミナ結晶粒界に希土類酸化物の境界が生じ活性アルミナ結晶同士の接触が阻害され、エネルギー障壁が破られるまで耐熱であり従つて α 化転移温度が高まる結果となる。しかしこのような基材では希土類酸化物、例えばセリアとアルミナが単に混合されているだけであり、活性アルミナの耐熱性を更に向上させることが望ましい。

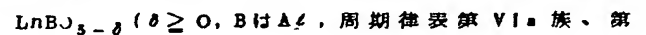
一方近年開発されたエンジンからの有害排ガス三成分、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NOx)を同時に除去する三元触媒は、第1図に示す排ガスの酸化還元指数(Z)が1.0になるようにエンジンに供給する燃料と空気の割合、即ち空燃比(A/P)を14.7に制御し、CO、HCおよびNOxを同時に除去しようとする触媒である。

第1図から明らかかように三元触媒を有効に使用するためには A/P を常に理論空燃比に制御して排ガス中の酸化還元指数Zを1にする必要があるが、実際にはエンジンの負荷が変動するのでかなり難しい技術であり、通常理論空燃比を中心にZ値に換算して、急加減速時に瞬間的には0.3~1.3程度まで振れている。このような状況下にあつてもCO、HCおよびNOxを有効に浄化するためにはCO、NOxあるいはHCのいずれに対しても一定の転化率をこえるZ値の範囲を通常触媒性能のウィンドー幅と称されているが、この幅の広い触媒を用いれば良いことになる。このウィンドー幅については、セリアが酸化雰囲気側の状態で酸素を

取込んで完全に CeO_2 になり、還元雰囲気側即ち燃料過剰領域で酸素を放出して、酸素欠損構造となり、あたかも酸素を貯える効果、いわゆる酸素ストレージ効果が有れば触媒のウィンドー幅を広げたような効果が得られるのであるが、前記特開昭52-27088号公報および特開昭53-85791号公報に開示されている触媒では空気雰囲気中で焼成されたセリウムはセリア(CeO_2)であり、極めて安定な物質であるため排ガス雰囲気下、特に燃料過剰領域でもセリアが酸素欠損構造にならないため酸素の出入りはあまり考えられず、酸素のストレージ効果があると明確に理論づけることは困難である。

従つて本発明は前記問題点を解決した耐高温性で、特に酸素ストレージ効果を有する性能の優れた触媒用のアルミナ基材を提供することを目的とする。

このため本発明の触媒用アルミナ担体は、希土類元素(Ln)の少なくとも1種を含む複合酸化物



VIIa 族、第 VIIIa 族の単金属) ~~(B は Al, 周期律表第 VIIa 族、第 VIIIa 族、第 VIIIb 族の単金属)~~ あるいは前記複合酸化物 ~~$LnBO_{3-\delta}$ ($\delta \geq 0$)~~ あるいは前記複合酸化物 ~~$LnBO_{3-\delta}$ ($\delta \geq 0$)~~ を含むアルミナから構成されたことを特徴とする。

本発明のアルミナ担体では単純な希土類元素のみによる酸化物の形体ではなく、最終的に活性アルミナの一部を希土類元素(Ln)と反応させペロブスカイト型酸化物 $LnA_2O_{3-\delta}$ ($\delta \geq 0$)の形体にするか或いは又添加された希土類元素とAl、周期律表第 VIIa 族、第 VIIIa 族および第 VIIIb 族から選ばれた1種の単金属(B)と $LnBO_{3-\delta}$ ($\delta \geq 0$)で表わされる複合酸化物にすることにより酸素のストレージ特性を付与したものである。

次に本発明のアルミナ担体におけるペロブスカイト型酸化物を形成するための希土類元素としては、ランタン、セリウム、ネオジウム、プラセオジウム、トリウムおよびイットリウムから成る群から選ばれた少なくとも1種の元素を使用するのが好ましい。

本発明においては、前記複合酸化物 $LnBO_{3-\delta}$

(B は Al, VIIa 族、VIIIa 族、VIIIb 族から選ばれた1種の単金属)の使用割合は形成されるアルミナ担体の重量に対して $LnA_2O_{3-\delta}$ の場合希土類単独酸化物、その他の複合酸化物の場合単金属単独酸化物に換算し、或いは両者の複合酸化物が混合された場合でも各単独酸化物に換算した値の和でアルミナ基材に対し2~35重量パーセントの範囲とするのが好ましい。この理由はいずれの場合でも複合酸化物含有量があまり多いと単位当りの比表面積の低下傾向が著しくなるためである。

次に本発明のアルミナ担体は、第1の方法では前記 $LnBO_{3-\delta}$ を別個に合成し、例えば、 $LaAlO_3$ 、 $NdAlO_3$ 、 $YAlO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $LaNiO_3$ 、 $CeCoO_3$ 、 $CeNiO_3$ などは、各々の酸化物或いは金属塩を化学量論的に混合して空気雰囲気中600~900℃の温度で合成し、又 $CeAlO_3$ は還元雰囲気中800~1000℃の温度で合成し、ミクロンオーダーに粉碎し、得られた粉末を、アルミナ担体原料のアルミナゲル、ギブサイト又はペーサイト粉末に添加し、ボールミル等で十分粉碎混合し、粉末にするか、必要に

このようにして得られる本発明のアルミナ担体は、それ以外の複合酸化物、 $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ または $\text{LaBO}_{3-\delta}$ 或いはこれ等の両複合酸化物を含むものであり、これ等の複合酸化物は高温でも極めて安定な組成を有する。従つてこのアルミナ担体を用いて製造した触媒は高温安定性が付与される。更に前記複合酸化物は、構造体内での酸素の拡散が極めて速く、

を説明する。

实施例 1

ベーマイト 100 % から成る活性アルミナ担体原料に CeAlO_3 , LaAlO_3 , CeCoO_3 , LaCoO_3 を夫々活性アルミナ担体原料に対し CeAlO_3 , LaAlO_3 については希土類元素の単純酸化物に換算し、 CeCoO_3 , LaCoO_3 についてはコバルトの単純酸化物に換算して 2 重量パーセントを含有させ、回転粒子機にて硬集し、4 種類のアルミナ基材を得た。

实施例 2

実施例 1 において各複合酸化物を 10 重量パーセント含有させた以外は、実施例 1 と同様にして 4 種類のアルミナ担体を得た。

实施例 3

実施例 1 において各複合酸化物を 35 重量パーセント含有させた以外は、実施例 1 と同様にして 4 種類のアルミナ担体を得た。

比較例 1

実施例 1 において各複合酸化物を 1.5 重量パーセント含有させた以外は実施例 1 と同様にして

特開昭57- 19036(3)

また酸素の吸脱着が容易に行なわれるという特殊な特性を有している。従つて本発明のアルミナ担体を用いてつくつたエンジンの排ガス処理用触媒では酸素リッチな $Z > 1$ の雰囲気で酸素をとり、 $Z < 1$ の還元雰囲気で酸素を速かに脱離するため第1図の還元雰囲気下でこの脱離した酸素によりCO、HCの酸化が進み転化率（除去率）が向上することによりウインド幅が広がる効果が得られる。

以上本発明のアルミナ担体を自動車の排ガス処理用触媒に用いた場合につき説明したが、本発明のアルミナ担体は希土類元素とアルミニウムまたは卑金属元素からなる複合酸化物を含有することにより、活性アルミナの α 化転移温度が高温側に移行し、耐熱性に勝れ、酸素ストレージ効果を有し、比表面積が大で高温活性が大であるからエンジンの排ガス処理用触媒用のみならず、石油関係のクラッキング或いはリホーミング用触媒等の各種触媒用アルミナ担体として極めて有用なものである。

本発明を次の実施例、比較例および試験例につ

稀類のアルミナ担体を得た。

比較例 2

実施例 1 において各複合酸化物を 40 重量パーセント含有させた以外は実施例 1 と同様にして 4 種類のアルミナ相を得た。

比較例 3

実施例 1 において複合酸化物の代りに酸化セリウム (CeO_2) 微粉末をアルミナ担体に対し 10 重量パーセント含有させた以外は、実施例 1 と同様にしてアルミナ担体を得た。

比較例 4

実施例 1 におけるペーマイト 100 名から成るアルミナ担体原料に複合酸化物を添加することなくそのまま回転粒子機にて酸炭してアルミナ球状粒子を形成させアルミナ支持体を得た。

实施例 4

ペーナイト 100 多からなるアルミナ担体原料を造粒機で凝集し、得られたアルミナ球状粒子を乾燥し、600℃で煅焼した。得られたアルミナ粒子をアルミナ支持体 M とした。このアルミナ支持体

Mのアルミナのアルミニウム原子モルに対し、0.01モル、0.05モル、0.2モルのセリウムを夫々含む硝酸セリウム溶液に支持体Mを含浸し、乾燥した後、500℃の空気雰囲気中で脱硝させた後、水素雰囲気中900℃で1時間焼成し、アルミナの一部を CeAlO_3 にしたアルミナ担体を得た。このようにして得られた3種類のアルミナ担体はセリウム換算で該アルミナに対し、それぞれ2、10、35重量パーセントの CeAlO_3 を含有した。

実施例 5

実施例1において、硝酸セリウムの代りに硝酸ランタンを使用し、最終焼成を空气中900℃で1時間焼成し、アルミナの一部を LaAlO_3 としたアルミナ担体を得た。このようにして得られた3種類のアルミナ担体は酸化ランタン換算で該アルミナに対しそれぞれ2、10、35重量パーセントの LaAlO_3 を含有した。

実施例 6

実施例2において硝酸セリウムの代りに硝酸プラセオジウムを使用した以外は同様にして3種類

アルミナの一部を LaCoO_3 とした。このようにして得られた3種のアルミナ担体はアルミナに対し酸化ランタン換算で2、10、35重量パーセントの LaCoO_3 を含有した。

比較例 5

実施例4において、0.005モル、0.25モルのセリウムを各々含む硝酸セリウム溶液を使用した以外は同様にして2種類のアルミナ担体を得た。各アルミナ担体はアルミナに対しセリウム換算で夫々1.5、40重量パーセントを含有した。

比較例 6

実施例4において、0.05モルのセリウムを含む硝酸セリウム溶液に含浸し、空気雰囲気中600℃で1時間焼成を行つた以外は同様にしてアルミナ担体を得た。得られたアルミナ担体はアルミナに対して酸化セリウム換算で10重量パーセント含有した。

試験例

ペーマイトアルミナ260部を水2350部に分散攪拌し、その中に10重量部塩酸210部を添加し、

のアルミナ基材を得た。各アルミナ担体は酸化プラセオジウム換算で、アルミナに対しそれぞれ2、10、35重量パーセントの PrAlO_3 を含有した。

実施例 7

実施例2において硝酸セリウムの代りに硝酸ネオジウムを使用した以外は同様にして3種類のアルミナ担体を得た。各アルミナ担体は酸化ネオジウム換算で、アルミナに対しそれぞれ2、10、35重量パーセントの NdAlO_3 を含有した。

実施例 8

実施例2において硝酸セリウムの代りに硝酸イットリウムを使用した以外は同様にして3種類のアルミナ担体を得た。各アルミナ担体は酸化イットリウム換算で、アルミナに対しそれぞれ2、7、26重量パーセントの YAlO_3 を含有した。

実施例 9

支持体Mのアルミナのアルミニウム原子モルに対し0.01、0.05、0.2モルのランタンおよびコバルトを含む各々の硝酸塩溶液に支持体Mを含浸し、乾燥した後、空気雰囲気中800℃で1時間焼成し、

アルミナゾルを造り、これに実施例1～9および比較例1～6で得られた活性アルミナ担体を1300部加え、ボールミルにて粉碎後、その中に長径18mm、短径7mmの楕円状断面、長さ15mmで1インチ平方(2.54cm平方)当り400個の貫通した穴を有するコーデイエラクト系セラミックス製の一体型の構造体を浸漬した。取出した後、余剰のスラリーを除去し、次いで空气中600℃で1時間焼成して触媒用担体を作成した。

次にこの担体を、白金3.7g/L、ロジウム0.8g/Lを含む塩化白金酸-塩化ロジウムの水溶液2Lに浸漬し取出した後余剰液を除去し、乾燥後、空気雰囲気中550℃で触媒とした。

上記方法による白金およびロジウムの担持量はほぼ35g/cf、重量比としてほぼ $10/1$ 付近となつた。

(A)、先ず実施例1～3および比較例1～4のアルミナ担体および実施例4～9および比較例5～6のアルミナ担体につき一酸化炭素の転化率を

測定し、縦軸に $\frac{\text{一酸化炭素の反応した濃度}(\text{CO})_R}{\text{一酸化炭素の入口濃度}(\text{CO})_I}$ を、

横軸に温度をとり測定結果を図2～5図に示す。

評 価 条 件

CO 1.28%, HC 1670 ppm C O₂ 0.7% 残留炭からなるモデルガスを空間速度 20000 H⁻¹ で通して、CO 濃度で測定した。

担体量 3g。

第2図において、曲線1～4は夫々実施例2の LaAlO₃, LaCoO₃, CeAlO₃, CeCoO₃ を夫々2重量%含有するアルミナ担体のCO転化率を示し、曲線5～8は同様に CeCoO₃, CeAlO₃, LaAlO₃, LaCoO₃ を夫々10重量%含有するアルミナ担体のCO転化率を示し、曲線9～12は同様に CeAlO₃, CeCoO₃, LaCoO₃, LaAlO₃ を夫々35重量%含有するアルミナ担体のCO転化率を示す。また曲線13および14は夫々比較例3および比較例4のアルミナ担体のCO転化率を示す。

第3図において、曲線15は、比較例1および2のCeCoO₃を含有するアルミナ担体、曲線16は

比較例1および2のCeAlO₃を含有するアルミナ担体、曲線17は比較例1および2のLaCoO₃を含有するアルミナ担体、曲線18は比較例1および2のLaAlO₃を含有するアルミナ担体のCO転化率を示す。

第4図において、曲線19～30は実施例4～7のアルミナ担体のCO転化率を示し、曲線19～22はCeAlO₃, LaAlO₃, PrAlO₃, NdAlO₃を夫々2重量%含有するアルミナ担体、曲線23～26および27～30はCeAlO₃, LaAlO₃, NdAlO₃, PrAlO₃を夫々10重量%および35重量%含有するアルミナ担体の試験結果を示し、曲線31は複合酸化物を含有せずAl₂O₃だけのアルミナ担体の試験結果を示す。

第5図において、曲線32～37は実施例8および9のアルミナ担体のCO転化率を示し、曲線32, 34および37はLaCoCO₃を夫々2, 10, 35重量%含有するアルミナ担体の試験結果、曲線33, 35および36はYAlO₃を夫々2, 7, 26重量%含有するアルミナ担体の試験結果を示し、曲線38, 39

は比較例5のCeAlO₃を夫々40重量%, 1.5重量%含有したアルミナ担体の試験結果、曲線40は比較例6のアルミナ担体の同様の試験結果を示す。

これらの結果から本発明のアルミナ担体はそのままでも既にCOを相当転化する性能を有することを示す。

(例) 次に試験例において製造した前記触媒につき新品と空気雰囲気中800℃で2時間加熱した熱耐久処理後のものにつき、下記の2値の異なるテストガスを用い70%転化率時のウィンドー幅(W)を測定し、実施例1～3、比較例1～4のアルミナ担体を用いた触媒の測定結果を第1表に、実施例4～9、比較例5～6のアルミナ担体を用いた触媒の測定結果を第2表に示す。

評 価 条 件

触媒容量 60 cc

入口ガス温度 450℃

空間速度 (SV) 22,500⁻¹

ガス組成

	0.4	0.7	1.0	1.2	1.4
CO容量%	1.54	1.28	1.10	1.01	0.95
H ₂ %	0.51	0.43	0.37	0.34	0.31
O ₂ %	0.53	0.74	0.93	1.04	1.10
CO ₂ %	14.12	14.12	14.11	14.09	14.05
H ₂ /C ppmC	1890	1670	1480	1380	1300
N ₂	残	残	残	残	残

図 1 表

試 料		70%転化率時のウインドー幅(W)	
含有複合酸化物組成	単純酸化物換算(重量%)	新 品	熱 耐 久 品
CeAl ₂ O ₃	1.5	0.23	0.19 *1
	2.0	0.28	0.21
	10.0	0.49	0.36
	35.0	0.52	0.37
	40.0	0.25	0.20 *2
CeCoO ₃	1.5	0.22	0.19 *1
	2.0	0.25	0.20
	10.0	0.42	0.35
	35.0	0.49	0.35
	40.0	0.23	0.18 *2
CeAl ₂ O ₃ CeCoO ₃	10.2 ~ 2.8	0.43	0.32
CeO ₂	10.0	0.30	0.21 *3
活性アルミナ 基材 単独	—	0.22	0.18 *4

* 1 比較例 1

* 2 比較例 2

* 3 比較例 3

* 4 比較例 4

図 2 表

試 料		70%転化率時のウインドー幅(W)	
含有複合酸化物組成	単純酸化物換算(重量%)	新 品	熱 耐 久 品
CeAl ₂ O ₃	1.5	0.27	0.19 *5
	2.0	0.28	0.21
	10.0	0.51	0.34
	35.0	0.51	0.32
	40.0	0.29	0.20 *5
LaCoO ₃	2.0	0.25	0.18
	10.0	0.44	0.31
	35.0	0.43	0.30
CeO ₂	10.2	0.27	0.20 *6

* 5 比較例 5

* 6 比較例 6

本発明のアルミナ担体を用いて得た触媒の基本特性は上記の様になり、第1図に示す酸化還元指数(Z値)が小側(還元雰囲気側)ではアルミナ担体の複合酸化物から酸素放出が多いと一酸化炭素、炭化水素の転化率が上がり、逆にZ値が大側(酸化雰囲気側)では過剰酸素を複合酸化物が酸素を取込んであたかもZ値が1に近づいたような状態をつくり酸素酸化物

の転化率が上るのでウインドー幅Wが広がる。

4. 図面の簡単な説明

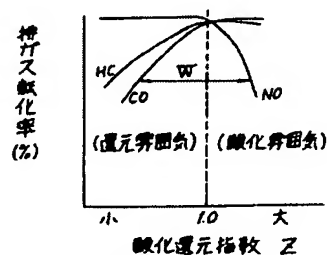
第1図は三元触媒の排気ガス転化率と酸化還元指数の関係を示す曲線図、第2図は実施例1～3および比較例3、4のアルミナ基材の一酸化炭素の転化率を示す曲線図、第3図は比較例1、2のアルミナ基材の一酸化炭素の転化率を示す曲線図、第4図は実施例4～7のアルミナ基材およびアルミナ単独基材の一酸化炭素の転化率を示す曲線図、第5図は実施例8、9および比較例5、6のアルミナ基材の一酸化炭素の転化率を示す曲線図である。

特許出願人 日産自動車株式会社

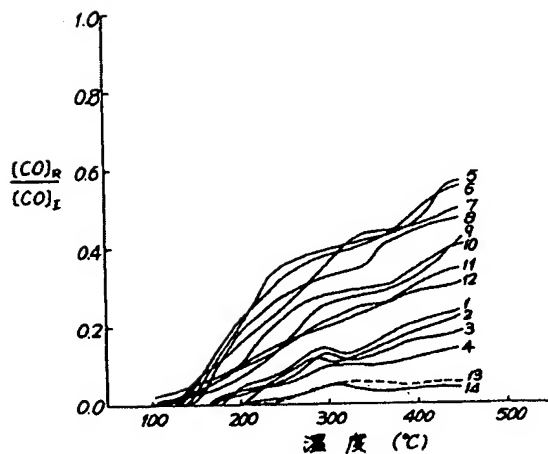
代理人弁理士 杉 村 曉 秀

同 弁理士 杉 村 興 作

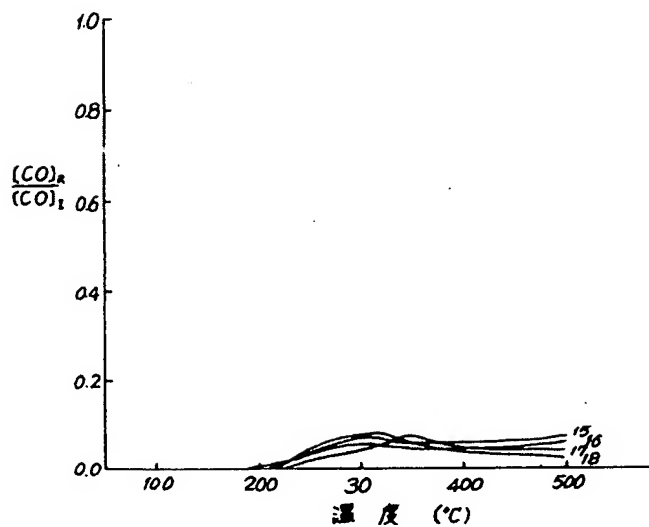
第 1 図



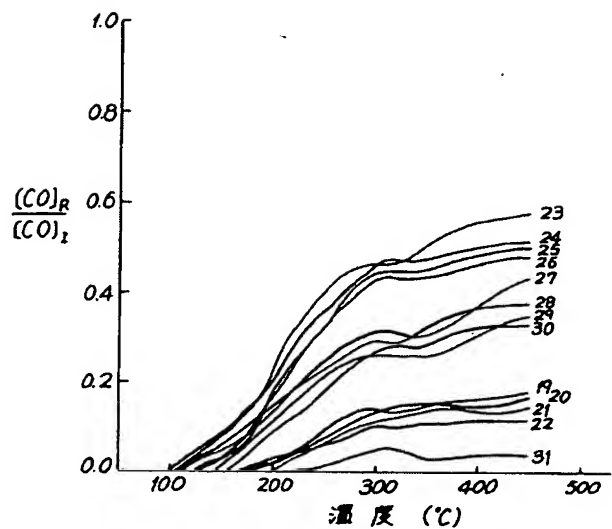
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

